⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-60968

@Int. Cl. 5

識別記号 PNL

庁内整理番号

@公開 平成2年(1990)3月1日

C 09 D 5/03

6845 - 4 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

❷発明の名称 粉体塗料用樹脂組成物

> 20特 頤 昭63-214076

②出 願 昭63(1988) 8月29日

個発 阿 河 哲 朗 大阪府泉大津市条南町 4-17

四発 明 竹 Œ 博 文 大阪府八尾市太田3-188-2 大阪府堺市出島町 2-7-46-410

⑫発 明 大 岡 者 正 隆 勿出 顋 大日本インキ化学工業

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

株式会社

個代 理 人 弁理士 高橋 勝利

1. 発明の名称

粉体鱼料用樹脂粗成物

2. 特許請求の範囲

1. 必須の成分として、数平均分子量が 1,000 ~100,000で、かつ軟化点(環球法)が60~ 150℃なる、水酸葢を有するフルオロオレフィ ン共重合体似と、

水酸器と反応性を有する硬化剤(B) を含んで成る、粉体塗料用樹脂組成物。

2. 必須の成分として、数平均分子量が 1,000 ~ 100,000 で、かつ軟化点(環球法)が60~ 150℃なる、水酸基を有するフルオロオレフィ ン共宜合体(A)と、

水酸菇と反応性を有する硬化剤(B)と、

さらに、上記した水改善含有フルオロオレフィ ン共重合体(公と水酸基反応性硬化剂(3)との架構反 応を促進させるための硬化触媒(口とを含んで成る、 粉件造料用樹脂组成物。

3. 前記水酸基含有フルオロオレフィン共重合

体似が、フルオロオレフィン(a-1)の15~ 70 重量が、水酸基を含有する単量体(a-2)の 1~30 重量が、および共重合可能な他の単量体 (4-3)の5~8.4度位がを、これら全反応成分 の合計量が100重量をとなるように共産合させ て得られるものである、精水項1または2に記載 の組成物。

4. 前記水酸葢反応性硬化剤(B)がプロックポリ イソシアネート化合物である、請求項1または2 に配破の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔 産業上の利用分野 〕

本発明は新規にして有用なる粉体塗料用樹脂組 成物に関する。さらに詳細には、ペース樹脂成分 としての水散茶含有フルオロオレフィン共賃合体 と、硬化剤成分としての水酸基反応性化合物とを 必須の成分として含んで成るか、あるいは水酸葱 含有フルオロオレフィン共重合体と、水酸若反応 性の硬化剤と、硬化触媒とを含んで成る、いわゆ る、ふっぷ樹脂系粉体強料用の樹脂組成物に関す

特閒平2~60968(2)

5.

[従来の技術]

この種のよっ葉樹脂系の粉体塗料用の樹脂として、 ふっ化ピニリアンを主成分とする熱可塑性タイプのものがある。

本っま街脂(フルオロオレフィン共産合体)は、耐寒品性をはじめとして、耐熱性、耐摩耗性、非粘殖性かよび耐食性が良好であるために、広範に利用されてはいるものの、その反面で、融点が高い処から、粉砕に特殊な袋屋が必要となるし、高温での溶融焼付けもまた必要であるなどの不都合があって、粉体塗料としての利用が殆んど為されてはいない、というのが現状である。

一方、熱硬化性の粉体造料としてのアクリル粉体塗料は、耐食性、耐汚染性または外観などがすぐれるものであるために広く用いられてはいるが、長期の耐食性が要求される用途には不十分なものであり、したがって、従来の製造方式による扱い易い形の、熱硬化性の高耐食性粉体塗料の実用化が望まれている。

との架橋反応を促進させるための硬化触機(C)とを 含んで成る物体強料用樹脂組成物を提供とするも のである。

ここにおいて、上記したフルオロオレフィン共 重合体Wとしては、たとえば、ふっ化ピニル、ふ っ化ピニリテン、トリフルオロエチレン、テトラ フルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、 クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロブ ロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、または (パー)フルオロアルキル若の炭素数が1~18 なる(パー) フルオロアルキルトリフルオロビニ ルエーテルの如き、フルオロオレフィン単位を必 須の構成単位として含有し、なおかつ、側鎖に水 限蓄をも含有するものなどが挙げられ、当該フル オロオレフィン共重合体のは、①上抱された如き フルオロオレフィン(以下、これを(*-1)なる 一反応成分とする。〕と、後掲する如き、それぞ れ、水限基を含有する単元体[以下、これを (a-2) なる一反応成分とする。〕と、これらのフル オロオレフィン(1-1)および水取苗含有単量体

[発明が解決すべき課題]

すなわち、本発明は必須の成分として、環球法により測定された軟化点が60~1500でで、数平均分子量が1.000~100,000で、かつ水敷芸を含有するフルオロオレフィン共重合体(M)と、水酸基反応性の硬化剤(B)とを含んで成る、あるいは、こうしたフルオロオレフィン共重合体(M)と水酸基反応性硬化剤(B)と、これの共重合体(M)と硬化剤(B)

かかる①の方法により目的とするフルオロオレフィン共重合体のを調製するさいに用いられる水酸茶含有単位体(a-2)の代表例としては、2-ヒドロキシエテルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシプチルビニルエーテル、3-ヒドロキシー2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテ

特開平2-60968(3)

ル、6 - ヒドロキシへキシルピニルエーテル、1
- ヒドロキシメテル・4 - ピニルオキシメテルシクロへキサン、2 - ヒドロキシエテルアリルエーテル、3 - ヒドロキシプロピルアリルエーテル、4 - ヒドロキシアチルアリルエーテル、2 - ヒドロキシエチルアクリレートまたは2 - ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

当該水段基合有単盤体(a-2)のうち、共直合性の点からすれば、ピニルエーテル系のものが最も望ましく、一方、アクリル系のものは、前掲のフルオロオレフィン(a-1)との共直合性が不十分であるので、それらの使用量は、目的共直合体(A)の重合率を低下させない範囲内に止められるべきである。

さらに、前掲された如きフルオロオレフィン (a - 1) および水酸基含有単量体 (a - 2) と共遠 合可能な他の単量体 (a - 3) の代表例としては、 メチルピニルエーテル、エチルピニルエーテル、 n - プロピルピニルエーテル、イソプロピルピニ ルエーテル、n - プチルピニルエーテル、イソプ

ピニル、イソ酪酸ピニル、ピバリン酸ピニル、カウプロン酸ピニル、パーサティック酸ピニル、ラウピニル、安息香酸ピニル、安息香酸ピニル、安息香酸ピニルが、カー tort ープチル安息香酸ピニル、安息 では シクロヘキサンカルポンで 取びニルをしく はンクロヘキサンカルポンで 取びにした さらには、エチレン、プロピレンが、ロートリルまたは各種(メタ)アクリル酸エステル 類なども使用することができる。

ナルピニルエーテル、 tert - プチルピニルエーテ ル、n - ペンチルピニル、n - ヘキシルピニルエ ーテル、n‐オクチルピニルエーテルもしぐは 2 - エチルヘキシルピニルエーテルの如きアルキル ピニルエーテル類:シクロペンチルピニルエーテ ル、シクロヘキシルピニルエーテルもしくはメチ ルシクロヘキシルビニルエーテルの如きシクロア ルキルピニルエーテル類; ペンジルピニルエーテ ルもしくはフェネチルピニルエーテルの如きアラ ルキルピニルエーテル類; 2,2,3,3 - テトタフル オロプロピルビニルエーテル、 2,2,3,3,4,4,5,5 - オクタフルオロペンチルビニルエーテル、 2.2. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9 - ヘキサアカフル オロノニルピニルエーテル、パーフルオロメチル ピニルエーテル、パーフルオロエチルピニルエー テル、ペーフルオロプロピルピニルエーテル、パ ーフルオロオクチルピニルエーテルもしくはパー フルオロシクロヘキシルピニルエーテルの如き (パー)フルオロアルキルピニルエーテル類:ま たは酢酸ピニル、プロピオン酸ピニル、n-酪酸

ピニルもしくはp‐tert‐ブチル安息香酸ピニル、または第三級炭素原子に結合したカルポキシル基を有する C5~C18 なる脂肪族カルポン酸のピニルエステル類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を用いるのが望ましい。

特開平2-60968(4)

て得られる強膜の耐溶剤性が不十分となるし、一方、30重量がを超えると、硬化剤(B)の使用量が多くなり、その結果として、どうしても耐食性の低下を招くことになるので、いずれも好ましくなく、さらに共賃合可能な他の単量体(a-3)の使用量が5重量が未満の場合には、強膜の光沢が不十分となり易く、一方、84重量がを超えると、どうしても耐食性が低下するようになるので、いずれも好ましくない。

そして、当該フルオロオレフィン共産合体のを 関烈するには、また、ラジカル 直合開始剤の存在 下で、塊状重合、容液(加圧)重合、懸濁重合ま たは乳化度合などの公知の方法により、回分式、 半速税式または連続式のいずれかの操作で行なえ ばよい。

上記したラジカル重合開始剤としては、アセチルパーオキサイドもしくはペンジイルパーオキサイド領にメチルエチルクトンパーオキサイドもしくはシクロへキサノンパーオキサイドの如きケトン系パーオキサイ

ル、酢酸エチルもしくは酢酸アチルの如きエステルボ;アセトン、メチルエチルケトンもしくはシクロヘキサノンの如きケーンボ・カーンボ・カーンボ・カール、インプタノール、カーンボ・カーンボ・カーンボール、インプタノール、 まec ー ブタノール もしのロール カール ステレングリコール モノアルキルエーテルの切った サレングリコール系容削、あるいはこれらの混合物などがある。

また、こうした共重合反応を行なうにさいしては、分子量調節剤としてラウリルメルカプタン、 オクチルメルカプタン、2 - メルカプトエタノー ルまたはα - メチルスチレン・ダイマーの如き各種の連級移動剤をも使用することができる。

共重合反応を行なりにさいしては、また、- 20 でより 1 5 0 でなる範囲内の温度が適当であるし、 概ね 1 0 0 kp/cm² 以下の反応圧力が適当である。

かかる反応条件によっては、水酸若含有単位体 (a-2)がフルオロオレフィン(a-1)ど共成合

共重合反応方法としては、前掲した如き各種の方法のうち、務該重合法が最も簡便である。そのさいに用いられる務剤として代表的なものにはトルエン、キシレン、シクロへキサン、ローへキサンもしくはオクタンの如き炭化水素系:酢酸メチ

するさい、往々にしてかんに到るケースがあるが、 こうしたかん化防止の上からは、抑三級アミン類 や固形の塩基類などの、いわゆる塩基性物質を存 在させた状態で共産合反応を行なうのが留ましい。

このようにして得られるフルオロオレフィン共 重合体(Wの分 放 さたは溶 液から、 媒質である水 または溶剂を除去する方法としては、 公知の方法 のいずれもが利用できるのが、とりわけ、 彼圧下 に加熱留出せしめるという方法が 推奨できる。

そして、得られる当該共重合体(A)の数平均分子 量としては、通常、1,000~100,000、好まし くは3,000~20,000なる範囲内が、また当該共 重合体(A)の水散装価としては、通常、5~200、 好ましくは10~100なる範囲内が、それぞれ に適切である。

さらに、当該フルオロオレフィン共重合体Wの 軟化点としては、通常、60~150℃、好まし くは80~130℃なる範囲内が適切である。

この軟化点が 6 0 で未満である場合には、粉体 強料の耐ブロッキング性に繋点が現われ易くなる

特閒平2-60968 (5)

し、一方、150℃を超えて余りに高くなると、 どうしても、強限の平滑性などが劣るようになる ので、いずれも好ましくない。

次いで、前記した水壺蒸反応性硬化剤(は、つまり、フルオロオレフィン共重合体の中の水殻蓋と反応性を有する硬化剤の代表例としては、アミノプラスト、プロックポリイソシアネート化合物、または多塩基酸(無水物)などが挙げられ、これら種々の硬化剤の併用は勿論、可能である。

どが挙げられるが、飲中、イソホロンジイソシアネート (IPDI) またはこの IPDI と各種ポリオール化合物との付加物の如き、いわゆるインホロンジイソシアネート系のポリインシアネートをモーカプロラクタムでプロック化せしめた形のものの使用が望ましい。

さた、ウレットジオン結合の如き、熱によって イソシアネート基を再生するよりな化合物も使用 できることは勿論である。

さらに、前記した多塩菇酸硬化剤の代表例としては、一分子中に2個以上のカルポキシル菇を有するポリエステル樹脂、またはピロメリット酸などが挙げられるし、一分子・たは 空口メリット酸などが代表的なものである。

以上に掲げられた各種の硬化剤(B)成分化合物の うちでも、とくに物性や貯蔵安定性(耐プロッキ ととは勿論である。

また、プロックポリイソシアネート化合物とは、 もとより、一分子中に少なくとも2個のイソシア オート基を有する各種ポリイソシアネート化合物 を公知慣用のプロック化剤でプロック化せしめて 得られる化合物のことであり、そのりち、ポリイ ソシアネート化合物の代表例としては、ヘキサメ テレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキ サメテレンジインシアネートの如き脂肪族ジイン シアネート類:水添キシリレンジイソシアネート もしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状 脂肪族ジイソシアネート類(脂環式ジイソシアネ ート類);またはトリレンジインシアネートもし くは 4,4'- ジフェニルメタンジイソシアネートの 如き芳香族ジイソシアネート類などの有機ジイソ シアネート化合物、あるいはこれらの各種有機ノ イソシナネート化合物と、多価アルコール、低分 子量ポリエステル樹脂または水などとの付加物、 さらには、上記した有機ジイソシアネート化合物 同志の重合体やイソシアネート・ピウレット体を

ング性)などの面からは、プロックポリイソシア オート化合物の使用が望ましい。

さらにまた、前記した硬化触媒(C)の代表例とし ては、前掲のプロックポリイソシアネート化合物 を硬化剤(11)として用いる場合には、ジプチル錦ジ アセテート、タブチル錫ジオクテート、タブチル 錫ジラウレート、トリエチルアミンまたはジメチ ルアミノエタノールなどが挙げられるし、また硬 化剤(B)としてアミノブラストを用いる場合の硬化 触媒(C)の代表例としては、パラトルエンスルホン 限、燐散、または燐散のアルキルエステル、ある いは「ペッカミン P-198」〔大日本インキ化 学工英(株) 製品) または「ネイキュア 155。 2500X、X-49-110、5225もしくは3525」 (アメリカ国キング社製品)などで代表されるジ ノニルナフタレンジカルポン散、ドアシルペンセ ンスルホン酸またはそれらの有根アミンプロック 化物などが挙げられる。

かくして得られる本発明の粉体を料用樹脂組成 物には、さらに必要に応じて、質料、各種樹脂類、

特開平2~60968(6)

流動調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤またはシ ランカップリング剤などの、公知慣用の各種添加 剤を加えることができるのは勿論である。

そして、本発明の組成物は、前掲された如きそれぞれの成分を、無ロールやコニーメーなどの混練機により、80~150で程度の温度で溶酸温練し、次いで粉砕することによって得られる。

(実 施 例)

次に、本発明を参考例、実施例かよび比較例に より一層具体的に説明するが、以下にかいて、部 かよびまは特に断りのない限り、すべて重量店単 であるものとする。

参考例 1 ~ 9 〔フルオロオレフィン共産合体(A) の類製例〕

内容積が1 6 なるステンレス製の耐圧容器内に、メチルインプチルケトンの 4 0 0 8 と、「パープテル P V 」 [日本油脂(株) 製の過酸化物系ラジカル度合開始剤] の 8 8 と、ピス (1,2,2,6,6 - ペンタメチル・4 - ピペリジニル) セパケートの5 8 と、第 1 表に示されている通りのエチルビニ

入し、その後、ペルプを閉めてから秤景した。

しかるのち、とれらのそれぞれの耐圧容器を、60℃に加温された回転式恒温水槽に入れて、16時間反応を行なってから、内容物を取り出し、さらに減圧、加熱条件下に、溶剤および爆発分を留去して、各種の目的共重合体を得た。

それぞれのフルオロオレフィン共重合体(A)について、各特性値を測定した処、同表に示されるような結果が得られた。

ルエーテル (EVE)、シクロヘキシルピニルエーテル (CHVE)、4-ヒドロキシブテルピニルエーテル (HBVE)、6-ヒドロキシヘキシルピニルエーテル (HHVE)、ピパリン酸ピニル (PIV)、「ペオパ 9」(オランダ国シェル社製の、第三級炭素原子に結合したカルポキシル茶を有する C。の脂肪族カルポン酸のピニルエステル:以下、VV-9と略記する。)、シクロヘキサンカルポン酸ピニル (VCHC)、安息香酸ピニル (VBZ)またはp-tertープテル安息香酸ピニル (VPTBZ)を仕込んで、ドライアイス/メタノール浴で-70でに冷却し、登集ガスを吹き込んで耐圧容器内の空気を配換した。

次いで、液化採取したクロルトリフルオロエチレン(CTFE)または、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)を同表に示される通りの重量比で仕込んで封管したし、一方、テトラフルオロエチレン(TFE)を用いる場合には、パルプ付きの耐圧容器を使用し、上述したと同様に今原料の仕込みを行なったのち、TFE ポンペから、この TFE を加圧封

特開平2-60968(7)

练	1	表

							•				
				5			7		1		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
	(a)	HPP	160	120	160			160	160		
#	成	CTFE				160	•			180	1 2 0
ᇗ	B	TPE					160				
*	3	EVE	6 0	4 0	60	40	40		-40	40	4 0
#	成	CHVE						6.0			
±	g	HBVE	3 2	20	4 8	8	3 2	3 2	3 2	3 2	
#	"	HHVE									3 2
	(e)	VV-9			132				40		
e a		VBZ				192				40	4 0
成	应	PIV					2 0				
GES	n	VPTBZ	1 4 8	220	-	<u> </u>	148		1 2 8	108	
		, vcHc						188			168
45	64	化点(C)	100	110	7 0	9 5	105	9 5	9 0	8 5	100
性	水	改善值	4 0	2 5	6 0	10	4 0	4 0	4 0	40	3 0
4	S	平均分子位	5,000	6,000	4.0 0 0	1 0,0 0 0	1 0,0 0 0	8,000	1 2,0 0 0	10,000	8,000
		ロオレフィン 体(A)の呼称	A - 1	A - 2	A - 3	A ~ 4	A - 5	A - 6	A - 7	A - 8	A - 9

契施例1~10

各な考例で得られたそれぞれのフルオロオレフィン共産合体のを、第2段に示されている通りの度量比の硬化剂(B) かよび充填剤を混合し、あるいは硬化剂(B)、硬化触媒(C) かよび充填剤を混合し、 冷却し、粉砕してから、150メッシュの金網にて分級して粉体強料を得た。

次いて、それぞれの粉体強料を 0.8 mm 厚のポンプライト処理領板に、焼付後の原 厚が 6 0 ~ 7 0 ミクロンとなるように各別に静電強装し、 1 8 0 でで 2 0 分間焼付を行なって、各種の硬化強度を得た。

それぞれの強度について賭物性の評価を行なった処、同表に示されるような結果が得られた。

なか、各物性の評価の要領ならびに基単は、次 に示す通りである。

平 滑 性…目視により判定

光 沢… JIS K5400 の 6・7 項に単拠

エ リ ク セ ン… JIS Z-2247 に単拠

このエリクセン値が大きいほど、 可視性にすぐれることを意味す る。

耐 侯 性…サンシャイン・ウェザオメータ ーにかけて 1,000時間後の、光 沢の保持率を以て表示し、数値 の高いものほど、耐食性にすぐ れていることを意味する。

9//

特開平2-60968(8)

二萬 2	表
------	---

		突 推						<i>9</i> 71	比 €	t 91			
		1	-2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
	A - 1	100					100					75	市
共	A - 2		100										市場
	A - 3			100								阪	7
1	A - 4				100							7	7
	A - 5					100						2	917
+	A - 6		L				·	100				9	2
	A - 7					L		<u> </u>	100	L			Ť
件	A - 8									100		1 1	7
	A - 9									L	100	₽ ₽	5
便化	[IPDI adduct B-1530]1)	20	1 2.5		5	20	20	20	20	20	15	(#	ŋ
剃	[BF-1540] ²⁾		<u> </u>	29			L					at	I.
充	収 刑 「タイペーク CR-90」5)	40	40	40	4 0	40	<u> </u>	40	40	40	40	#H	りエステル
西加河「アクロナール 4ア」4)			1								! "	7	
	2 2 1 1 2	0. 5									!	格料	
硬化	と触媒 ジプテル錫ジラウレート			-			0. 2		-				
放	平滑性			级					<i>7</i> 5			鱼 好	ग
薩	光 択 (60°)	96	98	95	91	90	100	9 2	92	99	93	9 5	9 0
14	エリクセン値(=)						7		47			1	<u> >7</u>
健	耐プロッキング性			良					好		1 46	8	好
	計 食性	98	99	95	97	99	98	98	97	98	9 6	30	10

- 註 1) アメリカ国ヒェルス社製の、イソホロンジイソシアネートのエーカプロラクタム・プロック化物
 2) 同上社製の、ウレットジオン結合を有するイソホロンジイソシアネート化合物
 3) 石原産業(株)製のルテル型酸化テタン
 4) 西ドイツ国バスフ社製の疣庭剤

[発明の効果]

第2表の結果からも明らかなように、本発明の 粉体を料用樹脂組成物は、従来型粉体造料を遙か に使精する耐候性を有すると共に、確々の物性の パランスにも使れるものであることが知れる。

代理人 弁理士 髙 橋